

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 078 711 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.02.2001 Patentblatt 2001/09

(51) Int. Cl.⁷: **B23K 35/30, C22C 5/08**

(21) Anmeldenummer: **00117138.8**

(22) Anmeldetag: **10.08.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **24.08.1999 DE 19940115**

(71) Anmelder:
**Degussa-Hüls Aktiengesellschaft
60287 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:
• **Kempf, Bernd, Dr.**
63839 Kleinwallstadt (DE)
• **Wittpahl, Sandra**
63456 Hanau (DE)
• **Kaufmann, Dieter**
63699 Kefenrod-Hitzkirchen (DE)

(54) **Cadmiumfreie Hartlotlegierungen**

(57) Die Erfindung betrifft cadmiumfreie Hartlotlegierungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie 45-75 Gew.% Ag, 10-30 Gew.% Cu, bis zu 20 Gew.% Ga, 1-25 Gew.% Zn, bis zu 6 Gew.% Sn und/oder In, 0,1-8 Gew.% Mn oder 0,1-3 Gew.% Si und/oder Ge und gegebenenfalls bis zu insgesamt 5 Gew.% an weiteren Legierungselementen enthalten.

Aufgrund ihrer niedrigliegenden Arbeitstemperaturen und ihrer vorzüglichen Benetzungsfähigkeit sind diese Lote im besonderen Maß für das Löten von Hartmetallen geeignet.

EP 1 078 711 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft cadmiumfreie, niedrig schmelzende Hartlotlegierungen mit guter Benetzungsfähigkeit auf Hartmetallen.

5 [0002] Löten ist ein besonders werkstoffschonendes, wirtschaftliches Fügeverfahren und hat sowohl in der Serienfertigung als auch beim Fügen von Einzelteilen eine hohe technische Bedeutung. Ein großer Vorteil des Lötens liegt darin, daß bei relativ niedrigen Temperaturen Werkstoffe stoffschlüssig miteinander verbunden werden können. Je niedriger die Löttemperatur ist, desto geringer sind der Energieverbrauch, die Gefügebeeinflussung der Grundwerkstoffe und im allgemeinen auch die Lötfehler. Niedrigschmelzende Hartlote sind deshalb besonders gefragt.

10 [0003] Übliche Silber-Basislote enthalten neben Ag als Hauptlegierungselemente Cu, Zn, Sn, In und gegebenenfalls weitere Elemente. Niedrigschmelzend, leicht zu löten und vielseitig anwendbar sind cadmiumhaltige Silberlote. Cadmium und insbesondere seine Dämpfe sind jedoch krebserregend. Daher dürfen derartige Lote nur unter Einhaltung strenger Sicherheitsmaßnahmen eingesetzt werden. Der Vorteil der cadmiumhaltigen Lote ist ihr besonders niedriger Schmelzbereich und die damit möglichen besonders niedrigen Löttemperaturen. Diese wurden von den üblichen

15 cadmiumfreien Ag-Basis-Löten bis in jüngere Zeit nicht erreicht.
[0004] Seit einigen Jahren sind jedoch auch Ag-Hartlote bekannt, die auch ohne Cadmiumzusatz Löttemperaturen von unter 630°C erreichen. Im wesentlichen wird dies dadurch erreicht, daß diese Lotlegierungen in differenziert abgestimmtem Verhältnis zu den weiteren Legierungselementen das Element Ga enthalten.

20 [0005] Derartige Legierungen sind z.B. in den Patentschriften DE 43 15 190, DE 43 15 189, DE 43 15 190 und DE 43 23 227 beschrieben. Diese Legierungen sind speziell als Ersatz für die niedrig schmelzenden cadmiumhaltigen Lote konzipiert.

25 [0006] Insbesondere beim Löten von Hartmetallen sind niedrige Löttemperaturen wünschenswert, um die thermisch induzierten Abkühlspannungen aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Hartmetall und Trägermaterial möglichst klein zu halten. Neben der Differenz der Ausdehnungskoeffizienten ist nämlich die Temperaturdifferenz zwischen Erstarrungstemperatur des Lotes und Raumtemperatur für die Größe der induzierten Spannungen ausschlaggebend. In der Werkzeugindustrie und speziell für den Einsatz in Bohrköpfen werden diamantbeschichtete Hartmetalle eingesetzt, die über eine besonders hohe Abrasionsbeständigkeit verfügen. Ist es aus technischen Gründen notwendig, daß diese diamantbeschichteten Hartmetalle an Luft unter Einsatz von Flussmitteln auf die Trägermaterialien gelötet werden, so darf die Löttemperatur keinesfalls ca. 690° überschreiten, um die Diamantschicht nicht zu beschädigen. Je niedriger die Löttemperatur, umso höher ist in diesem Fall die Prozeßsicherheit und die Sicherheit der Produktqualität.

30 [0007] Es hat sich jedoch gezeigt, daß die aus den genannten Schriften bekannten galliumhaltigen Lote Hartmetalle, und zwar speziell die als Bohrköpfe eingesetzten Hartmetalle, nicht gut benetzen, so daß der Lötprozeß dadurch erschwert wird.

35 [0008] Es war daher Aufgabe der Erfindung, Hartlote mit Löttemperaturen von unter 650°C zu entwickeln, die frei von toxischen Bestandteilen wie insbesondere Cadmium sind, und die darüber hinaus eine sehr gute Benetzbarkeit von Hartmetallen zeigen. Außerdem sollten diese Lote besonders zum Löten von diamantbeschichteten Hartmetallen geeignet sein.

40 [0009] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch cadmiumfreie Hartlotlegierungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie 45-75 Gew.% Ag, 10-30 Gew.% Cu, bis zu 20 Gew.% Ga, 1-25 Gew.% Zn, bis zu 6 Gew.% Sn und/oder In, 0,1-8 Gew.% Mn und/oder 0,1-3 Gew.% Si oder Ge und gegebenenfalls bis zu insgesamt 5 Gew.% an weiteren Legierungselementen enthalten.

[0010] Die erfindungsgemäßen cadmiumfreien Hartlotlegierungen können an weiteren Legierungselementen vorzugsweise bis zu 5 Gew.% Co oder Ni enthalten.

45 [0011] Sehr gut bewährt haben sich Legierungen der Zusammensetzung

50 - 70 Gew.% Ag

10 - 20 Gew.% Cu

50 1 - 20 Gew.% Ga

5 - 20 Gew.% Zn

55 0 - 6 Gew.% Sn und/oder In

0,1 - 8 Gew.% Mn oder

0,1 - 2 Gew.% Si und/oder Ge.

[0012] Besonders bevorzugt sind Legierungen der Zusammensetzung

- 5 50 - 60 Gew.% Ag
 10 - 20 Gew.% Cu
 1 - 10 Gew.% Ga
 10 10 - 20 Gew.% Zn
 1 - 6 Gew.% Sn und/oder In
 15 0,1 - 8 Gew.% Mn
 und
 60 - 70 Gew.% Ag
 20 10 - 20 Gew.% Cu
 10 - 20 Gew.% Ga
 5 - 10 Gew.% Zn
 25 0,1 - 8 Gew.% Mn oder
 0,1 - 3 Gew.% Si und/oder Ge.

30 **[0013]** Die erfindungsgemäßen cadmiumfreien Hartlotlegierungen können besonders vorteilhaft für das Hartlöten von Hartmetallen eingesetzt werden.

[0014] So weisen die erfindungsgemäßen Hartlote deutlich niedrigere Arbeitstemperaturen auf als konventionelle Hartlote.

35 **[0015]** Insbesondere liegen die Arbeitstemperaturen bei oder überwiegend sogar unter den Arbeitstemperaturen der niedrigschmelzenden cadmiumhaltigen - und damit problematischen - und denen der cadmiumfreien, galliumhaltigen Hartlote.

[0016] In der weiter unten folgenden Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen einiger erfindungsgemäßer Legierungen (Nr. 1-7) im Vergleich zu bekannten cadmiumfreien, galliumhaltigen Hartloten (Nr. 8 und 9) aufgeführt (Zusammensetzungen in Gew.%) und deren Arbeitstemperaturen angegeben.

40 **[0017]** Aufgrund des vergleichsweise geringen Anteils an Mn als Legierungsbestandteil sind die erfindungsgemäßen Lote sehr gut gießbar und umformbar und damit im Herstellungsprozess problemlos ver- und bearbeitbar.

[0018] Eine besonders überraschende und unerwartete Eigenschaft der erfindungsgemäßen Hartlote ist deren vorzügliches Benetzungsverhalten auf Hartmetallen.

45 **[0019]** Zur Beurteilung der Benetzungsfähigkeit der Lote auf Hartmetall werden von verschiedenen Lotlegierungen ausgestanzte runde Lotplättchen definierter Dicke (0,2 mm) und Größe (5 mm Ø) auf Hartmetallproben gelegt, Flußmittel appliziert und diese Proben an Luft unter anwendungstypischer Aufheizrate im Ofen auf Löttemperatur gebracht. Nach dem Abkühlen wird die mit Lot benetzte Fläche des Hartmetalls bestimmt und mit der Ausgangsfläche der Lotplättchen ins Verhältnis gesetzt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 unter der Spalte "Benetzungsindex" aufgeführt. Es zeigt sich dabei überraschenderweise, daß die erfindungsgemäßen Lote eine erheblich bessere Benetzungsfähigkeit auf

50 Hartmetall aufweisen als die bekannten cadmiumfreien, galliumhaltigen Hartlote.
[0020] Ein weiterer praxisrelevanter Vorzug der erfindungsgemäßen Hartlote ist die Steigerung der Scherfestigkeit der damit hergestellten Lotverbunde.

[0021] Aufgrund des vorstehend dargelegten Eigenschaftsprofils sind die erfindungsgemäßen cadmiumfreien Hartlotlegierungen im besonderen Maße für das Löten von Hartmetallen geeignet wie insbesondere beim Löten von
 55 diamantbesetzten bzw. -beschichteten Hartmetallsegmenten, etwa bei der Herstellung von Bohrköpfen.

Tabelle 1

| Nr. | Ag | Cu | Ga | Zn | Sn/In | Mn/Si/Ge | Arbeitstemperatur °C | Benetzungsindex (1) |
|-----|----|------|----|----|--------------|--------------|----------------------|---------------------|
| 1 | 56 | 18,5 | 3 | 17 | 5(Sn) | 0,5 (Mn) | 620 | 3 |
| 2 | 56 | 16 | 3 | 17 | 3 Sn 2 In | 3(Mn) | 610 | 5 |
| 3 | 56 | 14 | 3 | 17 | 5(Sn) | 5(Mn) | 635 | 7 |
| 4 | 62 | 15 | 15 | 7 | - | 1(Si) | 600 | 4 |
| 5 | 62 | 13 | 15 | 7 | - | 1 Si 2 Ge | 580 | 5 |
| 6 | 62 | 11 | 15 | 7 | - | 5(Mn) | 615 | 6 |
| 7 | 54 | 20 | 3 | 17 | 5(Sn) | 1(Ge) | 610 | 3,5 |
| 8 | 55 | 20 | 3 | 17 | 5(Sn) | - | 630 | 1,5 |
| 9 | 63 | 15 | 15 | 7 | - | - | 600 | 2 |

(1) Benetzungsindex: = Verhältnis Ausgangsfläche / belotete Fläche.

Patentansprüche

1. Cadmiumfreie Hartlotlegierungen,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie 45-75 Gew.% Ag, 10-30 Gew.% Cu, bis zu 20 Gew.% Ga, 1-25 Gew.% Zn, bis zu 6 Gew.% Sn und/oder In,
0,1-8 Gew.% Mn oder 0,1-3 Gew.% Si und/oder Ge und gegebenenfalls bis zu insgesamt 5 Gew.% an weiteren
Legierungselementen enthalten.
2. Hartlotlegierungen nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie an weiteren Legierungselementen bis zu 5 Gew.% Co oder Ni enthalten.
3. Hartlotlegierungen nach Anspruch 1 oder 2,
gekennzeichnet durch die Zusammensetzung:
 - 50 - 70 Gew.% Ag
 - 10 - 20 Gew.% Cu
 - 1 - 20 Gew.% Ga
 - 5 - 20 Gew.% Zn
 - 0 - 6 Gew.% Sn und/oder In
 - 0,1 - 8 Gew.% Mn oder
 - 0,1 - 3 Gew.% Si und/oder Ge.
4. Hartlotlegierungen nach den Ansprüchen 1 bis 3,
gekennzeichnet durch die Zusammensetzung
 - 50 - 60 Gew.% Ag
 - 10 - 20 Gew.% Cu

- 1 - 20 Gew.% Ga
- 10 - 20 Gew.% Zn
- 5 1 - 6 Gew.% Sn und/oder In
- 0,1 - 8 Gew.% Mn.
- 10 5. Hartlotlegierungen nach den Ansprüchen 1 bis 3,
gekennzeichnet durch die Zusammensetzung
- 60 - 70 Gew.% Ag
- 10 - 20 Gew.% Cu
- 15 10 - 20 Gew.% Ga
- 5 - 10 Gew.% Zn
- 20 0,1 - 8 Gew.% Mn oder
- 0,1 - 3 Gew.% Si und/oder Ge.
- 25 6. Verwendung der hochsilberhaltigen Hartlotlegierungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zum Löten von Hartmetallen.
7. Verwendung nach Anspruch 6 zum Löten von diamantbesetzten bzw. -beschichteten Hartmetallsegmenten bei der Herstellung von Bohrköpfen.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 00 11 7138

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|---|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7) |
| X | US 5 400 946 A (WEISE WOLFGANG ET AL) 28. März 1995 (1995-03-28) * Anspruch 8 * | 1,2 | B23K35/30 C22C5/08 |
| X | CHIMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 16, 19. April 1976 (1976-04-19) Columbus, Ohio, US; abstract no. 110171, YAMAYA, SUSUMU ET AL: "Silver solder" XP002153245 * Zusammenfassung * & JP 50 136254 A (TOSHIBA TUNGALOY CO., LTD., JAPAN) 29. Oktober 1975 (1975-10-29) | 1,2 | |
| X | CHIMICAL ABSTRACTS, vol. 128, no. 17, 27. April 1998 (1998-04-27) Columbus, Ohio, US; abstract no. 207850, TAKARAZAWA, KATSUYUKI ET AL: "Brazes for low-temperature soldering platinum ornaments" XP002153243 * Zusammenfassung * & JP 10 029087 A (TANAKA NOBLE METAL INDUSTRIAL CO., LTD., JAPAN) 3. Februar 1998 (1998-02-03) | 1 | |
| D,Y | EP 0 585 708 A (DEGUSSA) 9. März 1994 (1994-03-09) * Ansprüche * | 1-7 | |
| Y | GB 1 532 840 A (SHEFFIELD SMELTING CO LTD) 22. November 1978 (1978-11-22) * das ganze Dokument * | 1-7 | |
| A | US 2 138 637 A (R.H. LEACH) 29. November 1938 (1938-11-29) -/- | | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 17. November 2000 | Prüfer Mollet, G |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur | | T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |

EPO FORM 1503 03 92 (P4/C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 11 7138

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|---|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7) |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 82, no. 16, 21. April 1975 (1975-04-21) Columbus, Ohio, US; abstract no. 102169, OHARA, MITSUHIRO ET AL: "Silver solder" XP002153244 * Zusammenfassung * & JP 49 110558 A (ISHIFUKU METAL INDUSTRY CO., LTD., JAPAN) 21. Oktober 1974 (1974-10-21) --- | | |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 443 (M-1178), 12. November 1991 (1991-11-12) & JP 03 189074 A (SEIKOSHA CO LTD), 19. August 1991 (1991-08-19) * Zusammenfassung * | | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 17. November 2000 | Prüfer Mollet, G |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschützliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |

EPO FORM 1503 D3 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 11 7138

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am 17-11-2000.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17-11-2000

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|---|--|
| US 5400946 A | 28-03-1995 | DE 4333798 A EP 0595254 A JP 6210488 A | 05-05-1994 04-05-1994 02-08-1994 |
| JP 50136254 A | 29-10-1975 | KEINE | |
| JP 10029087 A | 03-02-1998 | KEINE | |
| EP 0585708 A | 09-03-1994 | DE 4315189 C AT 166015 T AT 166016 T AT 166017 T DE 4315188 C DE 4315190 A DE 59308533 D DE 59308534 D DE 59308535 D DK 585707 T DK 585708 T DK 586928 T EP 0585707 A EP 0586928 A ES 2118168 T ES 2118169 T ES 2117074 T JP 6182583 A JP 6182584 A JP 6190587 A SG 46442 A US 5341981 A US 5352542 A US 5531962 A | 07-04-1994 15-05-1998 15-05-1998 15-05-1998 07-04-1994 03-03-1994 18-06-1998 18-06-1998 18-06-1998 18-01-1999 25-01-1999 18-01-1999 09-03-1994 16-03-1994 16-09-1998 16-09-1998 01-08-1998 05-07-1994 05-07-1994 12-07-1994 20-02-1998 30-08-1994 04-10-1994 02-07-1996 |
| GB 1532840 A | 22-11-1978 | AU 510727 B AU 2886477 A | 10-07-1980 22-03-1979 |
| US 2138637 A | 29-11-1938 | KEINE | |
| JP 49110558 A | 21-10-1974 | JP 906536 C JP 52034017 B | 08-05-1978 01-09-1977 |
| JP 03189074 A | 19-08-1991 | JP 2007132 C JP 7022821 B | 11-01-1996 15-03-1995 |

EPO FORM P4481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82